

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR04/003262

International filing date: 16 December 2004 (16.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR  
Number: 0315409  
Filing date: 24 December 2003 (24.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 18 March 2005 (18.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



PCT/FR 2004 / 003262

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 02 MARS 2005

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M+Planche', enclosed within a large, loopy oval stroke.

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



2



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

Téléphone : 0 825 83 85 87

0,15 € TTC/min

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 05

Réservé à l'INPI

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*03

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 G W / 030103

<b>REMISE DES PIÈCES</b> <b>DATE</b> 24 DEC 2003 <b>LIEU</b> 75 INPI PARIS 34 SP <b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI</b> 0315409 <b>DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI</b> 24-12-2003		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> François RICALES RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle 40, rue de la Haie-Coq 93306 Aubervilliers cedex	
<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b> R 03177			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N°	Date
		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/>	Date
		N°	Date
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> SYNTHÈSE D'ACYLUREES ET COMPOSITION COMPORTANT DES ACYLUREES.			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA CHIMIE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		16 420 145 26	
Code APE-NAF			
Domicile ou siège		26, quai Alphonse Le Gallo	
Rue			
Code postal et ville		19 251 2 Boulogne Billancourt Cedex	
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
		<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2

BR2

DB 540 W / 210502

REMISE DES PIÈCES DATE <b>24 DEC 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS 34 SP</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0315409</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>			
Nom	RICALENS		
Prénom	François		
Cabinet ou Société	RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	11/02/1998		
Adresse	Rue	40, rue de la Haie-Coq	
	Code postal et ville	93 13 10 16	
	Pays		
N° de téléphone (facultatif)	(33) (0)153565417		
N° de télécopie (facultatif)	(33) (0)153565410		
Adresse électronique (facultatif)	courriel : Francois.RICALENS@EU.RHODIA.COM		
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG [ ] [ ] [ ] [ ] [ ] [ ]	
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>	
 Francois RICALENS			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

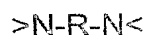
**SYNTHESE D'ACYLUREES ET**  
**COMPOSITION COMPORTANT DES ACYLUREES**

La présente invention a pour objet des compositions comportant des acylurées et un procédé pour obtenir de telles compositions : il vise également un procédé amélioré conduisant à des oligomères à base de biuret.

Pour replacer la présente invention dans le contexte industriel et sémantique il convient de procéder à un certain nombre de rappel et de préciser ou remémorer un certain nombre de définition.

Dans leur majorité, les compositions polyisocyanates sont le plus souvent formées de dérivés issus d'oligocondensation de molécule(s) unitaire(s) di-, tri, voire tétra isocyanate.

Un tel type de molécule est qualifié de « monomères » et est susceptible d'être obtenues par phosgénation d'une diamine primaire, éventuellement porteuse d'une, voire de deux, autres fonctions amine primaire. Ainsi une telle molécule contient un motif constitué d'une chaîne carbonée porteuse d'au moins deux azotes (provenant de la diamine à phosgéner), motif que l'on désignera par « motif di-amino » dans la suite de la description. Le motif di-amino sert ici de vestiges ou de trace de l'existence passée ou présente d'un monomère isocyanate : ainsi le motif di-amino est de structure



où R représente un radical hydrocarboné qui est le reste d'un monomère isocyanate après ignorance de deux fonctions isocyanates. Bien entendu R ne présente aucune des fonctions créées lors de l'oligomérisation d'une fonction isocyanate, à savoir les fonctions carbamate, urée (y compris biuret), allophanate, biuret et celles qui sont mentionnées à l'occasion de la description des oligocondensation (y compris oligomérisation). La masse moléculaire de -R- est au plus égale à 200. R peut comporter un autre groupe « amino » dans le cas des monomères trifonctionnel comme le LTI, le NTI et l'UTI.

Les signes « amino » N< et >N signifient que l'azote peut être engagé dans toute fonction telle que fonction isocyanate, amine, amide, imide, urée et notamment les fonctions engendrées par les réactions d'oligomérisation.

Ces motifs di-amino se retrouve dans la quasi-totalité des oligocondensation et dans l'immense majorité des transformations des fonctions

isocyanates. Cette constatation permet de faire référence au nombre de motifs di-amino pour indiquer notamment l'état de condensation des et des oligocondensats (y compris oligomères) voire des polycondensats, et même en cas d'hétérocondensats (auxquels cas on pourra avoir plusieurs types de motifs di-amino).

Selon l'usage courant en chimie, lorsqu'une fonction a donné son nom à une famille de composés (en d'autres termes quand une fonction sert d'éponyme à une famille de produits, comme c'est le cas pour les isocyanates), on définit le caractère aromatique ou aliphatique selon le point d'attache de la fonction considérée. Lorsqu'un isocyanate est situé sur un carbone de nature aliphatique, alors on considère que le composé isocyanate est lui-même de nature aliphatique. De même, lorsqu'une fonction isocyanate est rattachée au squelette par l'intermédiaire d'un carbone de nature aromatique, alors on désignera l'ensemble du monomère par l'expression isocyanate aromatique.

15

Pour expliciter ce point on peut rappeler que :

- On considère comme aromatique toute fonction isocyanate dont le point d'attache est un maillon d'un cycle aromatique;
- on considère comme aliphatique toute fonction isocyanate dont le point d'attache (de l'azote bien sûr) est un carbone d'hybridation  $sp^3$ .

20

Parmi les isocyanates aliphatiques on peut faire les distinctions suivantes :

- On considère comme cycloaliphatiques, toute fonction isocyanate aliphatique dont le point d'attache est distant d'un cycle le plus proche d'au plus un carbone (il est même de préférence, est reliée directement à lui).
- On considère comme secondaire toute fonction isocyanate dont le point d'attache est porté par un carbone  $sp^3$  secondaire (c'est-à-dire un carbone relié à deux carbones et à un hydrogène).
- On considère comme tertiaire, toute fonction isocyanate dont le point d'attache est porté par un carbone  $sp^3$  tertiaire, (c'est-à-dire un carbone relié à trois carbones).
- On considère comme néopentylique toute fonction isocyanate dont le point d'attache est porté par un carbone  $sp^3$ , lui-même

25

30

porte par un carbone tertiaire (c'est-à-dire compte non tenu de la dernière liaison, un carbone relié à trois carbones).

- On considère comme linéaire toute fonction isocyanate dont le point d'attache est porté par un méthylène sensu stricto ( $-\text{CH}_2-$ ), lui-même porté par un carbone  $\text{sp}^3$  exocyclique et non tertiaire.

En ce qui concerne les monomères, la répartition par catégorie se fait sans qu'il soit nécessaire de faire subir à ces molécules le supplice de Procuste, c'est à dire qu'elle se fait sans difficulté.

Ainsi, est réputé :

- Aliphatique tout monomère dont toutes les fonctions isocyanates sont aliphatiques ;
- Aromatique tout monomère dont toutes les fonctions isocyanates sont aromatiques ;
- Mixte tout monomère dont une fonction au moins est aliphatique et dont une fonction au moins est aromatique ;
- cycloaliphatique tout monomère dont toutes les fonctions isocyanates sont aliphatiques et dont une au moins est cycloaliphatique ;
- aliphatique linéaire tout monomère dont toutes les fonctions isocyanates sont aliphatiques, dont aucune n'est cycloaliphatique et dont une au moins est linéaire, ou qui présentent au moins un enchaînement polyméthylène, libre en rotation, et donc exocyclique,  $(\text{CH}_2)_\pi$  où  $\pi$  représente un entier au moins égal à deux 2.

Si l'on détaille un peu plus, les isocyanates monomères peuvent être :

♦ aliphatiques, y compris cycloaliphatiques et arylaliphatiques (ou araliphatique), tels que :

- comme aliphatique linéaire (ou simples), les polyméthylènediisocyanates monomères qui présentent un ou des enchaînements polyméthylène exocycliques  $(\text{CH}_2)_\pi$  où  $\pi$  représente un entier de 2 à 10, avantageusement de 4 à 8 et notamment l'hexaméthylène diisocyanate l'un des méthylène pouvant être



substitué par un radical méthyle ou éthyle comme c'est le cas du MPDI (méthyl pentaméthylène diisocyanate);

- comme aliphatique cyclique (ou cycloaliphatique): partiellement "néopentylique" et cycloaliphatique ; l'isophorone diisocyanate (IPDI) ;
- 5 ◦ comme aliphatique cyclique (cycloaliphatique) diisocyanate ceux dérivés du norbornane ou les formes hydrogénées (hydrogénation du noyau conduisant à un cycle diaminé ensuite soumis à une isocyanatation par exemple par phosgénation) des isocyanates aromatiques ;
- 10 ◦ comme araliphatiques les arylènedialcoylènediisocyanates (tel que  $\text{OCN-CH}_2\text{-}\Phi\text{-CH}_2\text{-NCO}$  ; dont une partie est réputée aliphatique linéaire, à savoir ceux dont la fonction isocyanate est distante des noyaux aromatiques d'au moins deux carbones tels que  $(\text{OCN-}[\text{CH}_2]_t\text{-}\Phi\text{-}[\text{CH}_2]_u\text{-NCO})$  avec t et u supérieur à 1 ;
- 15 ◊ ou encore aromatiques tels que le toluylène diisocyanate mentionné ici pour mémoire mais dont, en revanche, la forme hydrogénée est réputée cycloaliphatique et est intéressante tel les 1,3 et 1,4 BIC (BisIsocyanatométhyle Cyclohexane).

20 D'une manière générale la masse moléculaire d'un monomère ne dépasse pas 300 et est au moins égal à 100.

Selon la présente invention, il est souhaitable que les monomères aliphatiques linéaires soient utilisés au moins en partie pour la mise en œuvre de la présente invention aussi peut-on ajouter à ceux qui sont mentionné ci dessus, les dérivés de la lysine et notamment le LDI (Lysine Di-Isocyanate, 25 issu d'ester de la lysine), LTI (lysine tri-isocyanate, issu de l'ester de la lysine avec l'éthanolamine), le NTI (NonylTri-Isocyanate  $\text{OCN-(CH}_2)_4\text{-CH(CH}_2\text{-NCO)-(CH}_2)_3\text{-NCO}$ ), l'UTI (Undécyle Tri-Isocyanate  $\text{OCN-(CH}_2)_5\text{-CH(-NCO)-(CH}_2)_5\text{-NCO}$ ).

30 La plupart de ces monomères ont une tension de vapeur trop élevée pour répondre aux contraintes réglementaires relatives à la sécurité du travail. Aussi alourdit-t-on ces molécules en les polycondensant.

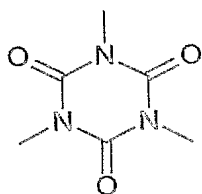
Ces condensations mettent en jeu les fonctions isocyanates. Les « monomères » étant polyfonctionnel en isocyanate, ces condensations

pourront avoir lieu sur deux ou plusieurs fonction isocyanate d'une même molécule. Il s'ensuit que ces réactions pourront conduire à des oligomère plus ou moins lourds selon le taux de transformation des isocyanates

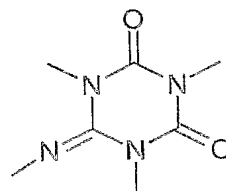
On rappellera ci-après les principaux polycondensats :

- 5 Les dérivés obtenus par "trimérisation", c'est-à-dire que l'on condense trois fonctions isocyanate appartenant à trois molécules différentes pour former un cycle isocyanurique porteur de trois groupes eux-mêmes porteurs d'une fonction isocyanate.

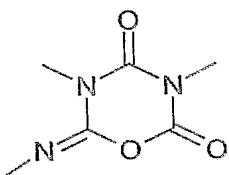
- 10 On peut rappeler les principaux motifs, fonctions ou cycles susceptibles de se former à l'occasion de la trimérisation :



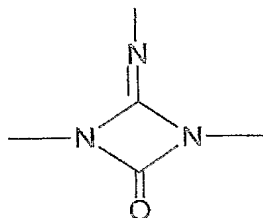
cycle isocyanurique



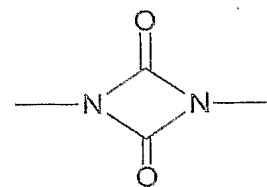
cycle 4,6-dioxo-2-imino-hexahydro-1,3,5-triazine



cycle iminooxadiazinedione

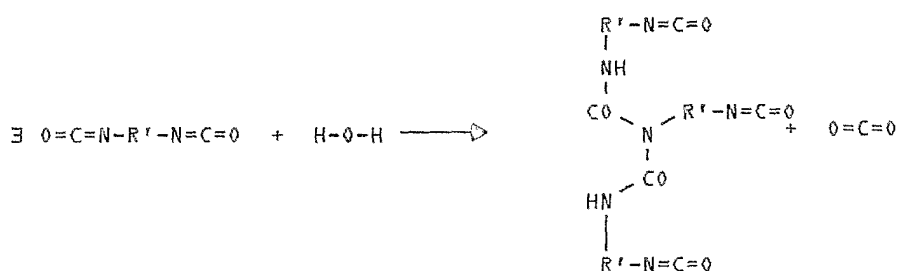


2-imino-4-oxo-1,3-diazétidine

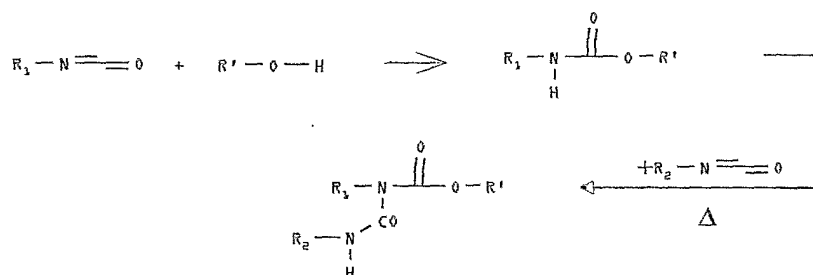


uretidine-dione

- 15 Une autre manière d'alourdir la molécule est de les faire se condenser les unes sur les autres en présence d'eau pour former un dérivé porteur de trois fonctions isocyanates que l'on désigne sous l'expression de biuret. La réaction ci-après montre la réaction dans le cas le plus fréquent c'est-à-dire le cas où les trois molécules à condenser sont les mêmes :



- On peut également condenser ces monomères sur des alcools, notamment des polyols, ce qui donne des composés polyfonctionnels, carbamates puis allophanates.



- Dans les compositions polyisocyanates, le plus souvent l'on trouve, à coté des polycondensats majoritaires, des quantités mineures de divers type de condensation.

- Dans leur grande majorité, les isocyanates étaient, jusqu'il y a peu, essentiellement dissous dans des solvants organiques. L'utilisation de solvants organiques est de plus en plus souvent critiquée par les autorités en charge de la sécurité du travail, car ces solvants, ou du moins certains d'être eux, sont réputés toxiques ou chronotoxiques. C'est la raison pour laquelle on essaye de développer de plus en plus des techniques qui ne contiennent que peu de solvant, voire qui soient sans solvant.

- En particulier, pour diminuer l'utilisation de solvant organique, dont la présence est réputée toxique pour ceux qui le manipulent et néfaste pour l'environnement, l'on a proposé de mettre au point des compositions isocyanates moins visqueuses. Cet abaissement de viscosité permet de réduire la quantité de solvant et rend les compositions plus aptes à être émulsionnées.

Parmi les compositions polyisocyanate oligomériques les plus utilisées, on peut citer notamment le mélange d'oligomère présentant un motif biuret et désigné familièrement par « biuret ».

Ce biuret est actuellement réalisé par action de l'eau sur des monomères isocyanate en présence de quantité très faible, d'acide.

Le taux de transformation du monomère est de l'ordre de 45%.

Dans le cas où le monomère est de l'hexaméthylène diisocyanate la viscosité du produit résultant de la synthèse après distillation du monomère est de l'ordre de 9000 mPa.s.

Cette synthèse présente deux inconvénients notables : la formation d'uréides insolubles qu'il convient d'éliminer et d'autre part la viscosité relativement élevée du produit après distillation du monomère.

Par ailleurs le marché demande des compositions présentant une haute fonctionnalité.

C'est pourquoi un des buts de la présente invention est de procurer un procédé qui réduise ou supprime la formation d'uréides insolubles.

Un autre but de la présente invention est de procurer des compositions isocyanate à groupement biuret.

Un autre but de la présente invention est de procurer un procédé qui permette de réduire la viscosité de la composition finale pour le même taux de transformation du ou des monomères(s), la mesure de la viscosité étant réalisée dans les conditions dites normales, après élimination du, ou des, monomère(s) résiduel(s) (les compositions visées présentent en masse au plus 1%, avantageusement au plus 0,5%, de préférence au plus 0,2%, plus préférentiellement au plus 0,1%). Pour la mesure de la viscosité voir norme NFT30-029 (octobre 1980).

Un autre but de la présente invention est de procurer des compositions à groupement biuret qui présente une viscosité réduite.

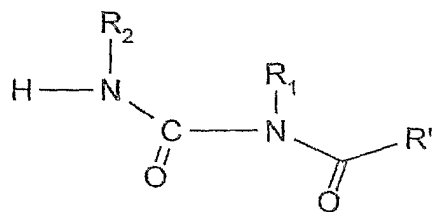
Un autre but de la présente invention est de fournir des compositions polyisocyanates à fonctionnalité élevée, qui peuvent être utilisées seule ou en mélange avec d'autre.

Ces buts et d'autres qui apparaîtront par la suite sont atteints au moyen d'un procédé de synthèse de composition polyisocyanate comportant des acylurées caractérisé par le fait que l'on soumet une composition dite initiale

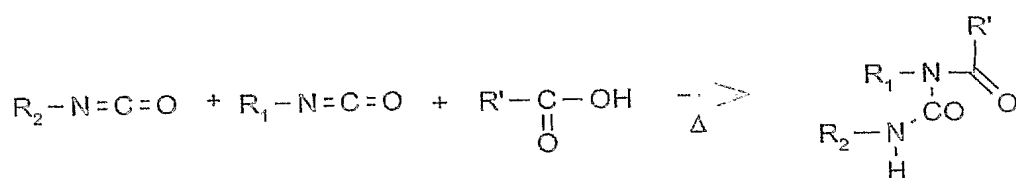
Les superacides (constante de Hammett supérieure à 13) tel que l'acide triflique ou le bis triluorométhylsulfonimide ne sont pas préférés.

Il est préférable que la température soit à une température au moins égale à 50°C. et même au moins égale 100°C. Pour les acides carboxyliques aromatiques on préfère des températures au moins égale à 110°C et même à 130°C.

Dans ces conditions opératoires il se forme des composés présentant un motif n-acylurée (figure 1) :



30 La réaction peut globalement s'écrire :



Il y a un dégagement de gaz carbonique (bioxyde de carbone) non figuré ici.

Il est préférable que dans le mélange initial au moins un des dérivés isocyanates soit un monomère (c'est-à-dire qu'il ne comporte qu'un motif di-amino tel que défini ci dessus). Il est également souhaitable que, compte non tenu des éventuels solvants, ledit mélange initial comporte en masse au moins le tiers et même la moitié, avantageusement les 2/3, de préférence les ¾ de monomère(s). Le plus souvent le mélange initial est constitué uniquement de monomère (aux impuretés et solvant près). Dans ce dernier cas le dérivé monomère, ou les dérivés monomères, représentent au moins 90%, avantageusement 95% en masse de la dite composition initiale.

Avantageusement le dérivé monomère, ou quand il y en a plus d'un, au moins un des dérivés monomères, est au moins partiellement aliphatique, c'est-à-dire qu'au moins une des, avantageusement deux des, de préférence toutes les fonctions amines du motif di-amino est portée par un carbone d'hybridation  $sp^3$ .

Selon une mise en œuvre avantageuse de la présente invention la synthèse des acylurées peut être menée dans le même milieu réactionnel la synthèse de biuret. Ainsi ladite composition polyisocyanate comporte des dérivés à fonction biuret. Pour ce faire ladite composition initiale est en outre mise en contact avec une amine ou un réactif aminogène, avantageusement de l'eau sous la forme d'un fluide (c'est-à-dire sous la forme vapeur ou liquide).

Bien entendu, comme cela est réalisé dans les installations actuelles, l'eau doit être finement dispersée.

Avantageusement ladite composition initiale est en outre mise en contact avec une amine ou un réactif aminogène, le rapport molaire entre l'amine (engendrée ou introduite) et la somme des monomères exprimé en mole étant choisi dans l'intervalle fermé (c'est-à-dire contenant les bornes) allant de 1/2 à 1/50, avantageusement dans celui allant de 1/3 à 1/25.

La synthèse des acylurées peut être menée avant la, après la, ou conjointement à la préparation des dérivés à fonction biuret. Avantageusement ladite composition initiale est mise en contact avec de l'eau en présence desdits acides moyen(s) et fort(s).

- 5 L'acide fort est avantageusement choisi parmi les organiques, et notamment les acides, aliphatiques ou aromatiques, sulfoniques, phosphoniques y compris carboxyliquephosphonique, ester phosphoriques, acide perhalogénoalcanoïques. Il est à noter que ledit acide carboxylique phosphonique est un acide qui rassemble dans une même molécule un acide fort  
10 et un acide moyen selon la présente invention. Dans ce type de cas il est possible de ne prévoir qu'un seul acide. Ce type d'acide conduit à une acylurée possédant des propriétés tensio-active marquée.

- Selon un mode préféré de la présente invention ledit acide fort présente outre son acidité forte une autre acidité, en général moyenne. Dans ce cas il est  
15 préférable que les hydrogènes acides soient distants de 3 (comme par exemple dans un acide phosphonique non esterifié) ou 4 atomes (comme par exemple dans l'acide oxalique, mais ce dernier n'est pas préféré car il risque d'être instable à la température d'utilisation).

- Selon une mise en œuvre avantageuse de la présente invention les  
20 acides moyens sont choisis parmi les acides carboxyliques, aliphatiques ou aromatiques.

Dans la mesure où ils sont stables, ces acides peuvent comporter des fonctions éthers ou thioéthers. En particulier ils peuvent comporter des fragments "oxyde d'alcène" et en particulier "oxyde d'éthylène".

- 25 Ainsi, Les composés porteurs d'au moins une fonction acide carboxylique sont des composés aliphatiques, cycloaliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques. Ils comportent au moins une fonction acide carboxylique et au plus 6 de préférence au plus 2. Le nombre de carbone est compris entre 2 et 20 de préférence entre 2 et 12. Ils peuvent comporter des hétéroatomes ou des  
30 fonctions telles qu'esters ou carbonates ou éthers...

A titre d'exemples non limitatifs de composés comportant au moins une fonction carboxylique on peut citer l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide isobutyrique, l'acide pivalique, l'acide benzoïque, l'acide undécanoïque, l'acide stéarique, l'acide cyclohexane carboxylique et leurs homologues ramifiés.

A titre d'exemples non limitatifs de composé comportant au moins deux fonctions carboxyliques l'acide adipique, l'acide dodécanedioïque, l'acide undécanedioïque l'acide glutarique et leurs homologues ramifiés tels que l'acide 2 éthyl hexanoïque, le 2 méthyl pentanoïque, le 2 éthyl succinique.

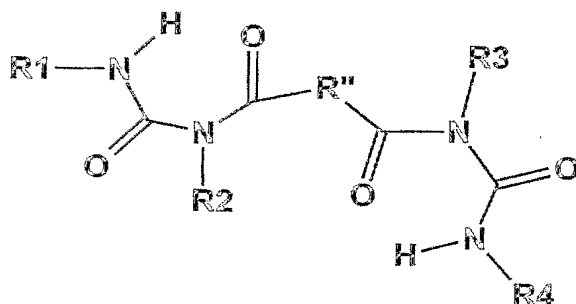
5 Les acides insaturés peuvent aussi être utilisés surtout si une opération de réticulation double est envisagée sur la composition. Les acide tels que les acryliques, méthacryliques, fumariques peuvent être utilisés. Il convient alors toutefois d'ajouter des piège à radicaux inhibant la polymérisation vinylique. De tels pièges sont bien connus l'homme du métier

10 Si l'on privilégie l'abaissement de viscosité, il est préférable d'utiliser des monoacides aliphatiques ou aromatiques d'au plus 15, avantageusement d'au plus 12, de préférence d'au plus 10 atomes de carbone. Ces monoacides ont avantageusement au moins deux carbones avantageusement au moins 3, de préférence au moins 4. Il est également préférable que ces acides présentent au  
15 moins un carbone secondaire.

Si l'on privilégie la haute fonctionnalité les acides moyens peuvent être des di- ou des tri-acides. Dans ce cas il est le plus souvent opportun de choisir un tel polyacide de manière que la formation des imides cycliques ne soit pas favorisée. Par exemple on peut choisi la molécule de façon que la distance entre  
20 deux fonctions carboxyliques soit suffisante et/ou que la géométrie de la molécule soit telle que la formation des imides cycliques ne soit pas favorisée. Ainsi, comme cela est bien connu de l'homme du métier, pour mettre en œuvre une telle option le nombre de carbones (ou d'atomes caténaires si la chaîne n'est pas purement carbonée) entre deux fonctions carboxyliques est au moins  
25 égal à 5, ou bien la géométrie n'y est pas favorable comme dans le cas de l'acide téréphtalique ou l'acide méta ou para phénylène diacétique ; ou bien ces deux conditions sont remplies.

Le diacylurée (simple) correspond à la formule





où R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> identiques ou différents, représentent le reste d'un isocyanate, le plus souvent d'un monomère (cf. ceux qui sont cités dans la présente description et les préférences qui sont établies), après ignorance d'une  
 5 fonction isocyanate (bien sûr, celle qui a réagi), R'' est le reste d'un acide dicarboxylique après ignorance de deux fonctions carboxyliques (bien sûr, celles qui ont réagi).

Il est à signaler que l'on peut remplacer, totalement ou partiellement, les acides moyens par des amides carboxyliques porteur d'au moins un hydrogène  
 10 sur l'azote pour faire des acylurées. Toutefois ces acylurées ne réagissent qu'une fois avec un dimère ce qui les rend moins intéressant que celles issues des acides carboxyliques.

Il est à noter que la frontière entre acides forts et acides moyens permet que les acidités soit proches (voire même qu'il y ait un léger recouvrement), mais  
 15 le système fonctionne mieux lorsque au moins un des acides moyens présente une acidité significativement plus faible que celle d'au moins un des acides forts. Ainsi il est souhaitable que le pK<sub>a</sub> de l'acide fort diffère de celui de l'acide moyen, d'au moins un d'au moins une unité, avantageusement 2. Dans le cas d'une pluralité d'acide forts et/ou d'acide moyens la règle s'énonce comme ci-  
 20 après. Il est souhaitable que le pK<sub>a</sub> d'au moins un des acides forts diffère d'au moins une unité de pK, avantageusement 2, de celui d'au moins un des acides moyens, avantageusement de tous ceux des acides moyens.

La teneur en acide(s) fort(s) est choisie de manière que le rapport molaire entre la somme des fonctions acides fortes exprimée en équivalent, et la  
 25 somme des monomères exprimé en mole soit au moins égal à 0,1%, avantageusement à 0,5 %, de préférence à 1 %.

Du côté de la valeur supérieure il est souhaitable que la teneur en acide(s) fort(s) soit choisie de manière que le rapport molaire entre la somme

des fonctions acides forte exprimée en équivalent, et la somme des monomères exprimé en mole soit au plus égal à 2%, avantageusement à 1 %.

La teneur en acide(s) moyen(s) est choisi de manière que le rapport molaire entre la somme (numérateur) des fonctions acides moyens exprimée en équivalent, et la somme (dénominateur) des monomères exprimée en mole soit  
5 au moins égal à 2 %, avantageusement à 5 %, de préférence à 1 %.

Si l'on désire maximiser l'effet d'abaissement de viscosité, il est préférable de limiter la quantité des acides moyens mise en jeu dans la réaction. Cette quantité est une teneur quant la totalité des acides et de(s) monomère(s)  
10 sont introduit dès le début. La quantité en acide(s) moyen(s) est choisie de manière que le rapport molaire entre la somme des fonctions acides moyens exprimée en équivalent, et la somme des monomères exprimée en mole soit au plus égal à 10%, avantageusement à 5 %. Dans le cas où l'on ne privilégierait pas la viscosité il est possible de monter à 20%.

En ce qui le concerne ledit acide fort, ou le mélange d'acides forts, est  
15 introduit le plus souvent avant que l'on commence à chauffer le mélange réactionnel.

Il est le plus souvent introduit sous une forme diluée avantageusement par au plus 50 fois, de préférence par une à vingt fois sa masse de diluent.

Selon une mise en œuvre de la présente invention ledit acide fort est  
20 dilué dans de l'eau ; en d'autres termes le diluant est d'eau ou un mélange aqueux.

Selon un mode de réalisation de la présente invention ledit acide fort est dilué dans un alcool de C1 à C14, avantageusement de C3 à C10.

Selon une mise en œuvre préférées de la présente invention ledit acide  
25 fort est dilué dans ledit acide moyen, ou un mélange desdits acide moyen.

Dans le cadre d'une synthèse simultanée de biuret et d'acylurées, il convient de rappeler les séquences usuelles et comment s'insère la synthèse de l'acylurée.

Le procédé de synthèse consiste en la suite des opérations suivantes

- introduire dans un réacteur un isocyanate de préférence diisocyanate ou un mélange d'isocyanates
- ajouter au mélange d'isocyanates le(s) composé(s) carboxylique(s) ou le ou les amides

- ajouter le catalyseur ou le mélange de catalyseurs de biurétisation comportant au moins une fonction acide fort et une fonction acide carboxylique
- chauffer le mélange à une température de 140°C environ
- 5 - injecter l'agent de biurétisation, l'eau de telle manière que l'on contrôle le dégagement de gaz carbonique (bioxyde de carbone)
- maintenir le milieu réactionnel à une température comprise entre 130°C et 160°C pendant un temps compris entre 1 et 5 heures
- éliminer le, ou les, monomère(s) isocyanates n'ayant pas réagi par un
- 10 procédé adapté tel que la distillation sous vide sur un appareil à film mince
- récupérer la composition polyisocyanate biuret acylurée.

Un autre but de la présente invention est de procurer des composition polyisocyanate ayant une viscosité réduite et/ou un fonctionnalité élevée.

Ce but, et d'autres qui apparaîtront par la suite, est atteint au

15 moyen d'une composition polyisocyanate comportant des acylurées.

Ces compositions peuvent être obtenues soit par le procédé qui co-synthétise les acylurée et les oligomères non acylés (tel le biuret) et qui vient d'être exposé, soit par mélange d'acylurées préparée isolément. La seconde

voie est plus coûteuse, mais plus efficace pour l'abaissement de viscosité.

20 Les acylurées selon la présente invention permettent de modifier les propriétés des compositions polyisocyanates usuellement mises sur le marché (cf. l'introduction).

Il est préférable que les acylurées soient aussi légères que possible, c'est à dire qu'elles soient avantageusement constituées d'au plus 5 motifs di-

25 amino.

En effet la réaction peut se faire sur toute fonction isocyanate, que cette fonction appartienne à un monomère ou qu'elle appartienne à un oligomère. Pour que les acylurées aient un effet favorable marqué, il est préférable qu'elles n'incorporent que peu de monomères et donc qu'elle ne présente que peu de

30 motifs di-amino tels que définis ci dessus.

Rappelons que le monoacylurée (correspondant à un monoacide carboxylique) ne comporte que deux motifs di-amino.

Que le bis acylurée correspond à trois monomères (et deux acides mono carboxyliques) et présente donc trois motifs di-amino.

Que les diacylurées issues des diacides comporte 4 motifs di-amino ;  
que l'acylurée d'un trimère vrai ou d'un biuret vrai présente 4 motifs di-amino.

Pour améliorer les propriétés de viscosité d'une composition il est  
5 souhaitable qu'elle comporte au moins au moins 1% (en masse),  
avantageusement au moins 1,5%, de préférence au moins 2% en masse  
d'acylurées d'au plus 5 motifs di-amino, et même d'au plus 3 motifs di-amino.

Avantageusement une telle composition comporte au moins 1%  
10 (masse), de préférence 1,5%, plus préférentiellement au moins 2% de  
monoacylurée.

Les compositions selon la présentent invention visent aussi à augmenter  
la fonctionnalité, dans ce cas elles peuvent comporter en masse au moins 2%  
15 diacylurée correspondant à un acide au moins bifonctionnel tel que l'acide  
adipique, avantageusement au moins 5%, de préférence au moins 10%.

Bien évidemment les compositions selon la présente invention peuvent  
comporter à la fois des monoacylurée et des diacylurées et répondre aux  
contraintes des deux alinéas précédents.

20 La présente invention est particulièrement bien adaptée aux  
compositions à base de fonction biuret.

Aussi, selon la présente invention, il est souhaitable que les  
compositions comportent en masse au moins 10%, avantageusement 15, de  
préférence 25% de biuret vrai (c'est à dire ne comportant qu'un seul fonction  
25 biuret et trois motifs di-amino).

La présente invention est surtout intéressante pour les compositions  
fortement condensées et comportant une teneur relativement importante en  
oligocondensats lourds, aussi est-il souhaitable qu'une telle composition  
comporte en masse au plus les 4/5, avantageusement 2/3, de préférence au  
30 plus la moitié de biuret vrai (trois motifs biurets).

Pour généraliser aux différents condensats, y compris à fonction  
isocyanurique, et dans le même ordre d'idée, il est souhaitable que le rapport  
massique entre la somme des mono acylurées (numérateur) et la somme des

oligomères d'au moins six motifs di-amino est au moins égale à 2%, avantageusement à 5%, de préférence à 7%.

En général pour éviter que la fonctionnalité ne pâtisse pas de la présence des acylurées, le rapport massique entre la somme des  
5 monoacylurées (numérateur) et la somme des oligomères d'au moins six motifs di-amino est au plus égal à 50%, avantageusement à 40%, de préférence à 20%.

Si l'on revient plus spécifiquement au biuret, le taux de transformation des monomères isocyanates dépend des ratios NCO / agent de biurétisation et NCO  
10 / fonctions carboxyliques et / ou amides. Plus le ratio NCO / nucléophiles (composés à Hydrogène mobile) est grand moins le taux de transformation en fonctions isocyanates est élevé. Par ailleurs plus le taux de transformation est élevé et plus la viscosité des compositions polyisocyanates obtenues est élevée. En fonction des compositions polyisocyanates à obtenir, on fixe le ratio NCO /  
15 nucléophiles (composés à Hydrogène mobile) qui détermine le taux de transformation des fonctions isocyanates ou le taux de transformation des monomères isocyanates. En général le taux de transformation des monomères est compris entre 5 et 90 % de préférence entre 10 et 60%.

De manière surprenante, comparativement aux biurets classiques obtenus à  
20 partir de hexaméthylène diisocyanate (HDI), les composés objets de l'invention se caractérisent par une plus faible viscosité ce qui présente un intérêt pour diminuer les composés organiques volatils rejetés dans l'atmosphère. La viscosité des composés objets de l'invention est fonction bien évidemment du monomère isocyanate engagé, les composés cycloaliphatiques donnant des  
25 viscosités généralement plus élevées que les dérivés isocyanates aliphatiques (qualifié dans la présente description de « linéaires ») à courte chaîne (4 à 10 chaînons).

Selon une mise en œuvre préférées de la présente invention, les compositions  
30 de l'invention obtenues par le procédé se caractérisent par

- la présence d'au moins 5 % en composés à motifs biuret vrai
- la présence d'au moins 1,5 % en composés acylurée vrai
- un titre NCO compris entre 0,5 et 25 % en poids de NCO pour 100 g de composition, de préférence compris entre 1 et 20 %.

- la présence de composés polybiuret et/ou acylurée

Les composés objets de l'invention peuvent être utilisés pour la synthèse de dérivés fonctionnels ou la préparation de compositions pour revêtements  
5 appliqués sur des surfaces organiques ou minérales (métal, plastiques, bois, tissu, cuir, béton, ...) à des fins décoratives, fonctionnelles et/ou de protection,

Les composés de la présente invention peuvent aussi être incorporés dans la fabrication de matériaux à base de polyuréthannes ( mousses ), d'élastomères,  
10 de fibres ou de caoutchoucs.

Les domaines d'application sont donc très divers ( peintures, vernis, adhésifs, pneumatiques ...) et concernent aussi bien des applications d'intérieur, qu'extérieur ou exposés à des milieux particuliers ( matériaux immergés dans  
15 l'eau...).

Les composés de l'invention présentent des indices de coloration faible inférieur à 200 hazen.

20 Les fonctions isocyanates portées par les composés de l'invention du mélange final peuvent être fonctionnalisés définitivement ou temporairement, totalement ou partiellement par différents composants nucléophiles qui peuvent être choisis parmi

- les agents de masquage temporaires des fonctions isocyanates bien connus  
25 de l'homme de l'art tels que les oximes, les pyrazoles, les triazoles, les imidazoles, les lactames, les cétoesters, l'ensemble de ces composés pouvant porter un ou plusieurs substituants. On peut ainsi citer à titre d'exemples non limitatifs la méthyléthylcétoxime, le 3,5 diméthylpyrazole, l'épsilon caprolactame...
- 30 - les alkoxysilanes à fonctions nucléophiles tels que par exemple les amino ou thio alkyle trialkoxysilanes,
- les hydroxyalkyl acrylates
- des allongeurs de chaîne tels que des diamines, des diols ou polyols

Ces composés peuvent être mis en réaction en phase organique ou phase aqueuse.

Dans le cas de revêtements de type polyuréthane ou polyurée, les coréactifs  
5 des composés de l'invention peuvent être

- des poly(thi)ols acryliques dérivés de la polymérisation de composés monomères porteurs de doubles liaisons activées tels que les acrylates ou méthacrylates de (cyclo)alkyles ou d'hydroxyalkyles
- des polyamines acryliques
- 10 - des polymères poly(thi)ols ou polyamines polyesters issus de la polycondensation d'un diacide ou diester ou carbonate avec un diol ou un aminoalcool
- des polymères poly(thi)ols polycarbonates
- des composés polysiloxanes comportant des motifs alkyles porteurs de  
15 fonctions hydroxy et/ou amino et/ou thio des polyamines
- des polyéthers porteurs de fonctions hydroxyles et / ou amines et/ou thiols fonctions hydroxyles
- des composés polypréniques à fonctions hydroxylés ou acides carboxyliques
- des alkoxysilanes

20

ou des composés polymères à fonctions hydroxyles, thiols ou amines masquées temporairement. A titre d'exemple de ces fonctions masquées on peut citer les imines, les dioxolanes, les acétals, etc....

- 25 La synthèse de ces polymères et les monomères constitutifs de ces polymères sont largement connus de l'homme de l'art. A titre d'exemples de monomères porteurs de double liaisons on peut citer les acrylates et méthacrylate de n butyle, de cyclohexyle, de méthyle, d'isopropyle, de tertibutyle, l'acrylamide et le méthacrylamide ainsi que leurs dérivé N alkylés, les acides acrylique et  
30 méthacryliques, le styrène, le butadiène, les dérivés vinylés.

Comme exemples non limitatifs de monomères de la réaction de polycondensation on peut citer l'acide adipique, l'acide succinique, glutarique, dodécanedioïque, l'acide phtalique, les esters de ces diacides, les carbonates

d'alkylène tels que le carbonate de méthyle, le carbonate d'éthyle, le carbonate de propylène ou d'éthylène, les diols tels que butane diols, hexane diols, cyclohexanediols...

- 5 A titre d'exemple de composés polyéthers ou polymères époxy on peut citer l'oxyde d'éthylène, ou de propylène

Des composés tels que pigments, additifs de rhéologie, catalyseurs, charges diverses peuvent être ajoutées aux formulations pour apporter les propriétés  
10 recherchées.

Les exemples suivants sont représentatifs de l'invention.

15

Méthodes analytiques :

- Dosage des fonctions isocyanates : On utilise la méthode standardisée de dosage des fonctions isocyanates par la méthode dite de la dibutylamine.
- 20 Dosage en retour par une solution titrée d'HCL, de la N,N dibutylamine non consommée par la réaction avec les fonctions isocyanates du mélange à doser. La différence entre la N,N dibutylamine ayant réagi et la quantité introduite permet de mesurer le titre en fonctions isocyanates du mélange à doser.
- 25 Détermination des Mn et Mw des polymères :
- On utilise la chromatographie de perméation de gel comme méthode de détermination des masses moléculaires moyenne en nombre et en poids. Des étalons de polystyrène de poids moléculaire connu sont utilisés pour calibrer les colonnes de perméation de gel. Le solvant d'élution utilisé est un bon solvant
- 30 des polymères étalons et des polymères à analyser. Il est choisi en tenant compte des contraintes apportées par la méthode de détection des polymères (réfractométrie ou analyse par absorption ultraviolet ou analyse par infrarouge). Ce solvant est choisi parmi les éthers tels que le tétrahydrofurane, les dérivés chlorés tels que le dichlorométhane...



On compare le volume d'élution des polymères à analyser aux volumes d'élution des polymères étalons et on en déduit ainsi la masse moléculaire. Les oligomères élués constitutifs du mélange à analyser peuvent aussi être récupérés séparément pour analyse et caractérisation par diverses techniques d'analyse structurale tels que RMN H1, RMN C13, infra rouge....

- 5 Ces techniques permettent une excellente détermination des quantités d'oligomère de poids moléculaire inférieur à 1500.

Détermination de la viscosité

- 10 Deux méthodes donnant des résultats sensiblement identiques sont utilisées pour déterminer la viscosité, les résultats sont donnés pour une température de 25°C.

La première méthode s'appuie sur la Norme NF T 30 - 029 d'octobre 1980 méthode d'utilisation d'un viscosimètre rotatif pour la mesure de la viscosité dynamique apparente des vernis peintures et préparations associées.

- 15 Pour ce faire, on utilise un rhéomètre de marque Rhéovisco LV8, la température de travail est de 25°C. Le choix de l'appareillage et les conditions opératoires retenues sont fonction du domaine de viscosité. Ainsi pour une plage de viscosités comprises entre 0 et 5000 mPa s on utilise le cylindre L2 avec une
- 20 vitesse de 6 tours / minutes, pour une plage de viscosités comprises entre 0 et 20 000 mPa s on utilise le cylindre L3 avec une vitesse de 6 tours / minutes et pour une plage de viscosités comprises entre 0 et 1000 mPa s on utilise le cylindre L1 avec une vitesse de 6 tours / minutes.

- 25 Une seconde méthode utilisée pour mesurer la viscosité est la méthode dite à la chute de bille. La valeur mesurée est très proche de la valeur donnée par la méthode précédente.

On utilise une bille en inox de densité ( $d = 7,8$ ) et de diamètre connu (2 mm).

- 30 On introduit dans un tube à essai de diamètre 20 mm et de hauteur 20 cm le polyisocyanate de viscosité inconnue. Le tube possède deux repères espacés de 10 cm. Il est conditionnée à la température de mesure 25°C par trempage dans un bain thermostaté et régulé.

On pose une bille sur le dessus du liquide et on mesure le temps qu'elle met pour parcourir la distance entre repères. La valeur de la viscosité est obtenue par application de la formule suivante et s'exprime en mPa.s à 25°C.

Viscosité à 25°C =  $1,11 \cdot t \cdot 100$  avec  $t$  le temps de chute de bille pour une distance de 10 cm entre repères en secondes.

### Exemples de synthèse

#### Exemple 1 : Composition polyisocyanate à motif biuret et acylurée

10

On dispose d'un réacteur de 2l inerté à l'azote, équipé d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant, et de soupapes d'évacuation de gaz, et d'un tube plongeant raccordé à un second réacteur tubulaire ascendant de 40 cm de longueur et 1 cm de diamètre, préchauffé à environ 200°C, et balayé par de l'azote. Ce réacteur tubulaire étant lui-même raccordé à un dispositif d'alimentation d'eau liquide.

Dans le réacteur de 2 litres, on introduit 1000g de hexaméthylène diisocyanate (HDI). Le titre NCO de départ est de 1,19. La température du milieu réactionnel est de 21°C. On ajoute 2,58 g d'une solution de dibutylphosphate (DBP) à 50% poids dans le 2éthyl hexanol et 0,89g d'acide propionique. Les ratios molaires respectifs DBP / HDI et Acide propionique / HDI sont de  $1 \cdot 10^{-3}$  et  $2 \cdot 10^{-3}$ . Le milieu réactionnel est agité à 250 tours par minutes. La température du milieu réactionnel est portée à 140 °C.

Dans le dispositif d'alimentation d'eau, on introduit 19 g d'eau soit un ratio molaire HDI / H<sub>2</sub>O de 5,65.

On injecte en 1 heure les 19 g d'eau qui passe de l'état liquide à l'état vapeur dans le réacteur tubulaire balayé à l'azote (120 l / heure). La réaction démarre immédiatement et on observe dans un dégagement de dioxyde de carbone. La température du réacteur est maintenu à 140°C.

Le titre NCO du milieu réactionnel après 20 minutes d'injection d'eau est de 1,138. Après 35 minutes il est de 1,060.

A la fin de l'injection de l'eau, le titre NCO est de 0,961 mole pour 100g.

On observe pratiquement pas de particules insolubles de polyurée de HDI

La réaction est laissée sous agitation encore 2 heures, temps au bout duquel le titre NCO du milieu réactionnel se stabilise à 0,901 mole pour 100g. Le taux de transformation en HDI est de l'ordre de 48,7%.

- 5 Le milieu réactionnel est alors filtré sur un fritté N°1 pour donner un taux d'insolubles de 20,5 mg pour une masse de milieu réactionnel récupérée de 961g.

- 10 860 g du milieu réactionnel sont ensuite purifiés par 2 distillations successives de l'HDI monomère sur un appareil à film mince sous vide de 0,2 mBar et à 160°C avec un débit de 400g / heure pour le premier passage et 200g / heure pour le second passage.

- 15 On récupère 310g d'une composition polyisocyanate à motifs biurets et acylurée dont le titre NCO est de 22,5% et la viscosité à 25°C est de 4850 mPa s. Le taux de HDI monomère est inférieur à 0,5%.

L'analyse par chromatographie de perméation de gel couplée à l'analyse infra rouge et appuyée par l'analyse RMN C13 permet de montrer que

- 20 - la teneur en acylurée vrai de HDI et d'acide propionique est de 1,5% poids  
- la teneur en biuret vrai est 43%  
- la teneur en dimère de HDI est de 4,3%.

25 Exemple 2 : Composition polyisocyanate à motif biuret et acylurée

- On dispose du même type de montage de réacteurs que dans l'exemple 1 et on procède de la même manière sauf que l'on travaille avec 1500g de HDI, 3,1g d'acide propionique, et 23g d'acide para toluène sulfonique (pTSA) à 20 % poids  
30 dans le 2 éthyl hexanol comme catalyseur acide fort.

La quantité d'eau est de 25 g.

Les ratio molaires respectifs sont : pTSA / HDI :  $3 \cdot 10^{-3}$  / ac propionique / HDI :  $5,2 \cdot 10^{-3}$  / HDI / H<sub>2</sub>O : 6,4

---

Le titre du milieu réactionnel après ajout de l'acide propionique et de la solution de catalyseur pTSA est de 1,146.

Le titre NCO du milieu réactionnel après 45 minutes d'injection d'eau est de 0,950.

- 5 A la fin de l'injection de l'eau, le titre NCO est de 0,871 mole pour 100g.

On observe pratiquement pas de particules insolubles de polyurée de HDI

- 10 La réaction est laissée sous agitation encore 2 heures, temps au bout duquel le titre NCO du milieu réactionnel se stabilise à 0,834 mole pour 100g. Le taux de transformation en HDI est de l'ordre de 55 %.

Le milieu réactionnel est alors filtré sur un fritté N°1 pour donner un taux d'insolubles de 38 mg pour une masse de milieu réactionnel récupérée de 1430 g.

15

La composition polyisocyanate à motifs biurets et acylurée obtenue après distillation présente un titre NCO de 21,8%.

- 20 Le taux de HDI monomère est inférieur à 0,5%. Le taux d'acylurée de HDI et d'acide propionique est de 2,3%. La teneur en dimère de HDI est de 4%. La teneur en biuret vrai est de 40%.
-

1. Procédé de synthèse de composition polyisocyanate comportant des acylurées caractérisé par le fait que l'on soumet une composition dite initiale comportant des dérivés comportant au moins deux fonctions isocyanate à l'action d'au moins deux acides dont l'un au moins est un acide fort ( $pK_a \leq 3$ ) et dont un autre au moins est un acide de force moyenne ( $3 \leq pK_a \leq 6$ ) à une température au moins égale à 50°C.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'au moins un des dérivés isocyanates est un monomère.

3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que les dérivés monomères représentent au moins 1/3, avantageusement 1/2 en masse de la dite composition initiale.

4. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le dérivé monomère, les dérivés monomères, représentent au moins 90%, avantageusement 95% en masse de la dite composition initiale.

5. Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que le dérivé monomère, ou qu'au moins un des dérivés monomères, est au moins partiellement aliphatique, c'est-à-dire qu'au moins une des, avantageusement deux des, de préférence toutes les fonctions isocyanates du motif diisocyanate est portée par un carbone d'hybridation  $sp^3$ .

6. Procédé selon les revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que ladite composition polyisocyanate comporte des dérivés à fonction biuret et par le fait que ladite composition initiale est en outre mise en contact avec une amine ou un réactif aminogène, avantageusement de l'eau sous la forme d'un fluide.

7. Procédé selon les revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que ladite composition polyisocyanate comporte des dérivés à fonction biuret et par le fait que ladite composition initiale est en outre mise en contact avec une

amine ou un réactif aminogène, avantageusement de l'eau sous la forme d'un fluide, le rapport molaire entre l'amine (engendrée ou introduite) et la somme des monomères exprimée en mole étant choisi dans l'intervalle fermé (c'est-à-dire contenant les bornes) allant de  $1/2$  à  $1/50$ , avantageusement dans celui allant de  $1/3$  à  $1/25$ .

8. Procédé selon les revendications 6 et 7, caractérisé par le fait que ladite composition initiale est mise en contact avec de l'eau en présence desdits acides moyen(s) et fort(s), avantageusement préalablement ajoutés.

9. Procédé selon les revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que l'acide fort est choisi parmi les acides aliphatiques ou aromatiques sulfoniques, phosphoniques y compris carboxyliquephosphonique, ester phosphorique perhalogénoalcanoïques.

10. Procédé selon les revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que les acides moyens sont choisis parmi les acides carboxyliques aliphatiques ou aromatiques.

11. Procédé selon les revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que l(es) acide(s) moyen(s) est(sont) au moins partiellement introduit dans le milieu réactionnel sous la forme d'un précurseur.

12. Procédé selon les revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que l(es) acide(s) fort(s) est(sont) au moins partiellement introduit dans le milieu réactionnel sous la forme d'un précurseur.

13. Procédé selon les revendications 1 à 12, caractérisé par le fait qu'au moins un des acides moyens diffère d'au moins un acide fort d'au moins une unité de  $pK$ , avantageusement 2.

14. Procédé selon les revendications 1 à 13, caractérisé par le fait que la teneur en acide(s) fort(s) est choisie de manière que le rapport molaire entre la somme des fonctions acides fortes exprimée en équivalent, et la somme des

monomères exprimé en mole soit au moins égal à 0,1‰, avantageusement à 0,5 ‰, de préférence à 1 ‰.

5 15. Procédé selon les revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que la teneur en acide(s) fort(s) est choisi de manière que le rapport molaire entre la somme des fonctions acides forte exprimée en équivalent, et la somme des monomères exprimé en mole soit au plus égal à 2%, avantageusement à 1 %.

10 16. Procédé selon les revendications 1 à 15, caractérisé par le fait que la teneur en acide(s) moyen(s) est choisi de manière que le rapport molaire entre la somme des fonctions acides moyens exprimée en équivalent, et la somme des monomères exprimée en mole soit au moins égal à 2 ‰, avantageusement à 5 ‰, de préférence à 1 %.

15 17. Procédé selon les revendications 1 à 16, caractérisé par le fait que la teneur en acide(s) moyen(s) est choisie de manière que le rapport molaire entre la somme des fonctions acides moyens exprimée en équivalent, et la somme des monomères exprimée en mole soit au plus égal à 10%, avantageusement à 5 %.

20 18. Procédé selon les revendications 1 à 17, caractérisé par le fait que ledit acide fort est introduit sous une forme diluée avantageusement par au plus 50 fois, de préférence par une à vingt fois sa masse de diluent.

25 19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé par le fait que ledit acide fort est dilué dans de l'eau

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé par le fait que ledit acide fort est dilué dans un alcool de C1 à C14, avantageusement de C3 à C10.

30 21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait que ledit acide fort est dilué dans ledit acide moyen

22. Composition isocyanate comportant au moins 1% (en masse), avantageusement au moins 1,5%, de préférence au moins 2% en masse d'acylurée d'au plus 5 motifs di-amino.

5            23. Composition selon la revendication 22, caractérisé par le fait qu'elle comporte au moins 1% de monoacylurée.

24. Composition selon les revendications 22 et 24, caractérisé par le fait qu'elle comporte au moins 2% diacylurée correspondant à un acide au moins  
10    bifonctionnel.

25. Composition selon les revendications 20 à 24, caractérisé par le fait qu'elle comporte en masse au moins 10%, avantageusement 15, de préférence 25% de biuret vrai.  
15

26. Composition selon les revendications 20 à 25, caractérisé par le fait qu'elle comporte en masse au plus 4/5, avantageusement 2/3, de préférence au plus 1/2 % de biuret vrai.

20           27. Composition selon les revendications 20 à 26, caractérisé par le fait que le rapport massique entre les mono acylurées (numérateur) et les oligomères d'au moins six motifs di-amino est au moins égale à 2%, avantageusement à 5%, de préférence à 7%.

25           28. Composition selon les revendications 20 à 27, caractérisé par le fait que le rapport massique entre les monoacylurées (numérateur) et les oligomères d'au moins six motifs di-amino est au plus égal à 50%, avantageusement à 40%, de préférence à 20%.

30





26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

 0 325 83 85 87  
615 € TTC/an

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI




N° 11235\*03

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.. / 1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 210103

Vos références pour ce dossier (facultatif)		R 03177
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03 15409
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
SYNTHÈSE D'ACYLUREES ET COMPOSITION COMPORTANT DES ACYLUREES		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
RHODIA CHIMIE 26 quai Alphonse Le Gallo 92512 BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX FRANCE		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	REVELANT
	Prénoms	Denis
Adresse	Rue	4 rue Bossuet
	Code postal et ville	16 191 71 41 01 GENAS
Société d'appartenance (facultatif)		RHODIA RECHERCHES
2	Nom	AMOUYAL
	Prénoms	Cédric
Adresse	Rue	2 rue Emile Combes
	Code postal et ville	16 191 51 21 01 GRIGNY
Société d'appartenance (facultatif)		RHODIA RECHERCHES
3	Nom	BERNARD
	Prénoms	Jean-Marie
Adresse	Rue	Lieu dit Les Mures 320 route du Large
	Code postal et ville	16 191 41 41 01 SAINT-LAURENT D'AGNY
Société d'appartenance (facultatif)		RHODIA RECHERCHES
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
 Le 2 juin 2004 François RICALES		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
 Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100  
101  
102  
103  
104  
105  
106  
107  
108  
109  
110  
111  
112  
113  
114  
115  
116  
117  
118  
119  
120  
121  
122  
123  
124  
125  
126  
127  
128  
129  
130  
131  
132  
133  
134  
135  
136  
137  
138  
139  
140  
141  
142  
143  
144  
145  
146  
147  
148  
149  
150  
151  
152  
153  
154  
155  
156  
157  
158  
159  
160  
161  
162  
163  
164  
165  
166  
167  
168  
169  
170  
171  
172  
173  
174  
175  
176  
177  
178  
179  
180  
181  
182  
183  
184  
185  
186  
187  
188  
189  
190  
191  
192  
193  
194  
195  
196  
197  
198  
199  
200  
201  
202  
203  
204  
205  
206  
207  
208  
209  
210  
211  
212  
213  
214  
215  
216  
217  
218  
219  
220  
221  
222  
223  
224  
225  
226  
227  
228  
229  
230  
231  
232  
233  
234  
235  
236  
237  
238  
239  
240  
241  
242  
243  
244  
245  
246  
247  
248  
249  
250  
251  
252  
253  
254  
255  
256  
257  
258  
259  
260  
261  
262  
263  
264  
265  
266  
267  
268  
269  
270  
271  
272  
273  
274  
275  
276  
277  
278  
279  
280  
281  
282  
283  
284  
285  
286  
287  
288  
289  
290  
291  
292  
293  
294  
295  
296  
297  
298  
299  
300  
301  
302  
303  
304  
305  
306  
307  
308  
309  
310  
311  
312  
313  
314  
315  
316  
317  
318  
319  
320  
321  
322  
323  
324  
325  
326  
327  
328  
329  
330  
331  
332  
333  
334  
335  
336  
337  
338  
339  
340  
341  
342  
343  
344  
345  
346  
347  
348  
349  
350  
351  
352  
353  
354  
355  
356  
357  
358  
359  
360  
361  
362  
363  
364  
365  
366  
367  
368  
369  
370  
371  
372  
373  
374  
375  
376  
377  
378  
379  
380  
381  
382  
383  
384  
385  
386  
387  
388  
389  
390  
391  
392  
393  
394  
395  
396  
397  
398  
399  
400  
401  
402  
403  
404  
405  
406  
407  
408  
409  
410  
411  
412  
413  
414  
415  
416  
417  
418  
419  
420  
421  
422  
423  
424  
425  
426  
427  
428  
429  
430  
431  
432  
433  
434  
435  
436  
437  
438  
439  
440  
441  
442  
443  
444  
445  
446  
447  
448  
449  
450  
451  
452  
453  
454  
455  
456  
457  
458  
459  
460  
461  
462  
463  
464  
465  
466  
467  
468  
469  
470  
471  
472  
473  
474  
475  
476  
477  
478  
479  
480  
481  
482  
483  
484  
485  
486  
487  
488  
489  
490  
491  
492  
493  
494  
495  
496  
497  
498  
499  
500  
501  
502  
503  
504  
505  
506  
507  
508  
509  
510  
511  
512  
513  
514  
515  
516  
517  
518  
519  
520  
521  
522  
523  
524  
525  
526  
527  
528  
529  
530  
531  
532  
533  
534  
535  
536  
537  
538  
539  
540  
541  
542  
543  
544  
545  
546  
547  
548  
549  
550  
551  
552  
553  
554  
555  
556  
557  
558  
559  
560  
561  
562  
563  
564  
565  
566  
567  
568  
569  
570  
571  
572  
573  
574  
575  
576  
577  
578  
579  
580  
581  
582  
583  
584  
585  
586  
587  
588  
589  
590  
591  
592  
593  
594  
595  
596  
597  
598  
599  
600  
601  
602  
603  
604  
605  
606  
607  
608  
609  
610  
611  
612  
613  
614  
615  
616  
617  
618  
619  
620  
621  
622  
623  
624  
625  
626  
627  
628  
629  
630  
631  
632  
633  
634  
635  
636  
637  
638  
639  
640  
641  
642  
643  
644  
645  
646  
647  
648  
649  
650  
651  
652  
653  
654  
655  
656  
657  
658  
659  
660  
661  
662  
663  
664  
665  
666  
667  
668  
669  
670  
671  
672  
673  
674  
675  
676  
677  
678  
679  
680  
681  
682  
683  
684  
685  
686  
687  
688  
689  
690  
691  
692  
693  
694  
695  
696  
697  
698  
699  
700  
701  
702  
703  
704  
705  
706  
707  
708  
709  
710  
711  
712  
713  
714  
715  
716  
717  
718  
719  
720  
721  
722  
723  
724  
725  
726  
727  
728  
729  
730  
731  
732  
733  
734  
735  
736  
737  
738  
739  
740  
741  
742  
743  
744  
745  
746  
747  
748  
749  
750  
751  
752  
753  
754  
755  
756  
757  
758  
759  
760  
761  
762  
763  
764  
765  
766  
767  
768  
769  
770  
771  
772  
773  
774  
775  
776  
777  
778  
779  
780  
781  
782  
783  
784  
785  
786  
787  
788  
789  
790  
791  
792  
793  
794  
795  
796  
797  
798  
799  
800  
801  
802  
803  
804  
805  
806  
807  
808  
809  
810  
811  
812  
813  
814  
815  
816  
817  
818  
819  
820  
821  
822  
823  
824  
825  
826  
827  
828  
829  
830  
831  
832  
833  
834  
835  
836  
837  
838  
839  
840  
841  
842  
843  
844  
845  
846  
847  
848  
849  
850  
851  
852  
853  
854  
855  
856  
857  
858  
859  
860  
861  
862  
863  
864  
865  
866  
867  
868  
869  
870  
871  
872  
873  
874  
875  
876  
877  
878  
879  
880  
881  
882  
883  
884  
885  
886  
887  
888  
889  
890  
891  
892  
893  
894  
895  
896  
897  
898  
899  
900  
901  
902  
903  
904  
905  
906  
907  
908  
909  
910  
911  
912  
913  
914  
915  
916  
917  
918  
919  
920  
921  
922  
923  
924  
925  
926  
927  
928  
929  
930  
931  
932  
933  
934  
935  
936  
937  
938  
939  
940  
941  
942  
943  
944  
945  
946  
947  
948  
949  
950  
951  
952  
953  
954  
955  
956  
957  
958  
959  
960  
961  
962  
963  
964  
965  
966  
967  
968  
969  
970  
971  
972  
973  
974  
975  
976  
977  
978  
979  
980  
981  
982  
983  
984  
985  
986  
987  
988  
989  
990  
991  
992  
993  
994  
995  
996  
997  
998  
999  
1000  
1001  
1002  
1003  
1004  
1005  
1006  
1007  
1008  
1009  
1010  
1011  
1012  
1013  
1014  
1015  
1016  
1017  
1018  
1019  
1020  
1021  
1022  
1023  
1024  
1025  
1026  
1027  
1028  
1029  
1030  
1031  
1032  
1033  
1034  
1035  
1036  
1037  
1038  
1039  
1040  
1041  
1042  
1043  
1044  
1045  
1046  
1047  
1048  
1049  
1050  
1051  
1052  
1053  
1054  
1055  
1056  
1057  
1058  
1059  
1060  
1061  
1062  
1063  
1064  
1065  
1066  
1067  
1068  
1069  
1070  
1071  
1072  
1073  
1074  
1075  
1076  
1077  
1078  
1079  
1080  
1081  
1082  
1083  
1084  
1085  
1086  
1087  
1088  
1089  
1090  
1091  
1092  
1093  
1094  
1095  
1096  
1097  
1098  
1099  
1100  
1101  
1102  
1103  
1104  
1105  
1106  
1107  
1108  
1109  
1110  
1111  
1112  
1113  
1114  
1115  
1116  
1117  
1118  
1119  
1120  
1121  
1122  
1123  
1124  
1125  
1126  
1127  
1128  
1129  
1130  
1131  
1132  
1133  
1134  
1135  
1136  
1137  
1138  
1139  
1140  
1141  
1142  
1143  
1144  
1145  
1146  
1147  
1148  
1149  
1150  
1151  
1152  
1153  
1154  
1155  
1156  
1157  
1158  
1159  
1160  
1161  
1162  
1163  
1164  
1165  
1166  
1167  
1168  
1169  
1170  
1171  
1172  
1173  
1174  
1175  
1176  
1177  
1178  
1179  
1180  
1181  
1182  
1183  
1184  
1185  
1186  
1187  
1188  
1189  
1190  
1191  
1192  
1193  
1194  
1195  
1196  
1197  
1198  
1199  
1200  
1201  
1202  
1203  
1204  
1205  
1206  
1207  
1208  
1209  
1210  
1211  
1212  
1213  
1214  
1215  
1216  
1217  
1218  
1219  
1220  
1221  
1222  
1223  
1224  
1225  
1226  
1227  
1228  
1229  
1230  
1231  
1232  
1233  
1234  
1235  
1236  
1237  
1238  
1239  
1240  
1241  
1242  
1243  
1244  
1245  
1246  
1247  
1248  
1249  
1250  
1251  
1252  
1253  
1254  
1255  
1256  
1257  
1258  
1259  
1260  
1261  
1262  
1263  
1264  
1265  
1266  
1267  
1268  
1269  
1270  
1271  
1272  
1273  
1274  
1275  
1276  
1277  
1278  
1279  
1280  
1281  
1282  
1283  
1284  
1285  
1286  
1287  
1288  
1289  
1290  
1291  
1292  
1293  
1294  
1295  
1296  
1297  
1298  
1299  
1300  
1301  
1302  
1303  
1304  
1305  
1306  
1307  
1308  
1309  
1310  
1311  
1312  
1313  
1314  
1315  
1316  
1317  
1318  
1319  
1320  
1321  
1322  
1323  
1324  
1325  
1326  
1327  
1328  
1329  
1330  
1331  
1332  
1333  
1334  
1335  
1336  
1337  
1338  
1339  
1340  
1341  
1342  
1343  
1344  
1345  
1346  
1347  
1348  
1349  
1350  
1351  
1352  
1353  
1354  
1355  
1356  
1357  
1358  
1359  
1360  
1361  
1362  
1363  
1364  
1365  
1366  
1367  
1368  
1369  
1370  
1371  
1372  
1373  
1374  
1375  
1376  
1377  
1378  
1379  
1380  
1381  
1382  
1383  
1384  
1385  
1386  
1387  
1388  
1389  
1390  
1391  
1392  
1393  
1394  
1395  
1396  
1397  
1398  
1399  
1400  
1401  
1402  
1403  
1404  
1405  
1406  
1407  
1408  
1409  
1410  
1411  
1412  
1413  
1414  
1415  
1416  
1417  
1418  
1419  
1420  
1421  
1422  
1423  
1424  
1425  
1426  
1427  
1428  
1429  
1430  
1431  
1432  
1433  
1434  
1435  
1436  
1437  
1438  
1439  
1440  
1441  
1442  
1443  
1444  
1445  
1446  
1447  
1448  
1449  
1450  
1451  
1452  
1453  
1454  
1455  
1456  
1457  
1458  
1459  
1460  
1461  
1462  
1463  
1464  
1465  
1466  
1467  
1468  
1469  
1470  
1471  
1472  
1473  
1474  
1475  
1476  
1477  
1478  
1479  
1480  
1481  
1482  
1483  
1484  
1485  
1486  
1487  
1488  
1489  
1490  
1491  
1492  
1493  
1494  
1495  
1496  
1497  
1498  
1499  
1500  
1501  
1502  
1503  
1504  
1505  
1506  
1507  
1508  
1509  
1510  
1511  
1512  
1513  
1514  
1515  
1516  
1517  
1518  
1519  
1520  
1521  
1522  
1523  
1524  
1525  
1526  
1527  
1528  
1529  
1530  
1531  
1532  
1533  
1534  
1535  
1536  
1537  
1538  
1539  
1540  
1541  
1542  
1543  
1544  
1545  
1546  
1547  
1548  
1549  
1550  
1551  
1552  
1553  
1554  
1555  
1556  
1557  
1558  
1559  
1560  
1561  
1562  
1563  
1564  
1565  
1566  
1567  
1568  
1569  
1570  
1571  
1572  
1573  
1574  
1575  
1576  
1577  
1578  
1579  
1580  
1581  
1582  
1583  
1584  
1585  
1586  
1587  
1588  
1589  
1590  
1591  
1592  
1593  
1594  
1595  
1596  
1597  
1598  
1599  
1600  
1601  
1602  
1603  
1604  
1605  
1606  
1607  
1608  
1609  
1610  
1611  
1612  
1613  
1614  
1615  
1616  
1617  
1618  
1619  
1620  
1621  
1622  
1623  
1624  
1625  
1626  
1627  
1628  
1629  
1630  
1631  
1632  
1633  
1634  
1635  
1636  
1637  
1638  
1639  
1640  
1641  
1642  
1643  
1644  
1645  
1646  
1647  
1648  
1649  
1650  
1651  
1652  
1653  
1654  
1655  
1656  
1657  
1658  
1659  
1660  
1661  
1662  
1663  
1664  
1665  
1666  
1667  
1668  
1669  
1670  
1671  
1672  
1673  
1674  
1675  
1676  
1677  
1678  
1679  
1680  
1681  
1682  
1683  
1684  
1685  
1686  
1687  
1688  
1689  
1690  
1691  
1692  
1693  
1694  
1695  
1696  
1697  
1698  
1699  
1700  
1701  
1702  
1703  
1704  
1705  
1706  
1707  
1708  
1709  
1710  
1711  
1712  
1713  
1714  
1715  
1716  
1717  
1718  
1719  
1720  
1721  
1722  
1723  
1724  
1725  
1726  
1727  
1728  
1729  
1730  
1731  
1732  
1733  
1734  
1735  
1736  
1737  
1738  
1739  
1740  
1741  
1742  
1743  
1744  
1745  
1746  
1747  
1748  
1749  
1750  
1751  
1752  
1753  
1754  
1755  
1756  
1757  
1758  
1759  
1760  
1761  
1762  
1763  
1764  
1765  
1766  
1767  
1768  
1769  
1770  
1771  
1772  
1773  
1774  
1775  
1776  
1777  
1778  
1779  
1780  
1781  
1782  
1783  
1784  
1785  
1786  
1787  
1788  
1789  
1790  
1791  
1792  
1793  
1794  
1795  
1796  
1797  
1798  
1799  
1800  
1801  
1802  
1803  
1804  
1805  
1806  
1807  
1808  
1809  
1810  
1811  
1812  
1813  
1814  
1815  
1816  
1817  
1818  
1819  
1820  
1821  
1822  
1823  
1824  
1825  
1826  
1827  
1828  
1829  
1830  
1831  
1832  
1833  
1834  
1835  
1836  
1837  
1838  
1839  
1840  
1841  
1842  
1843  
1844  
1845  
1846  
1847  
1848  
1849  
1850  
1851  
1852  
1853  
1854  
1855  
1856  
1857  
1858  
1859  
1860  
1861  
1862  
1863  
1864  
1865  
1866  
1867  
1868  
1869  
1870  
1871  
1872  
1873  
1874  
1875  
1876  
1877  
1878  
1879  
1880  
1881  
1882  
1883  
1884  
1885  
1886  
1887  
1888  
1889  
1890  
1891  
1892  
1893  
1894  
1895  
1896  
1897  
1898  
1899  
1900  
1901  
1902  
1903  
1904  
1905  
1906  
1907  
1908  
1909  
1910  
1911  
1912  
1913  
1914  
1915  
1916  
1917  
1918  
1919  
1920  
1921  
1922  
1923  
1924  
1925  
1926  
1927  
1928  
1929  
1930  
1931  
1932  
1933  
1934  
1935  
1936  
1937  
1938  
1939  
1940  
1941  
1942  
1943  
1944  
1945  
1946  
1947  
1948  
1949  
1950  
1951  
1952  
1953  
1954  
1955  
1956  
1957  
1958  
1959  
1960  
1961  
1962  
1963  
1964  
1965  
1966  
1967  
1968  
1969  
1970  
1971  
1972  
1973  
1974  
1975  
1976  
1977  
1978  
1979  
1980  
1981  
1982  
1983  
1984  
1985  
1986  
1987  
1988  
1989  
1990  
1991  
1992  
1993  
1994  
1995  
1996  
1997  
1998  
1999  
2000  
2001  
2002  
2003  
2004  
2005  
2006  
2007  
2008  
2009  
2010  
2011  
2012  
2013  
2014  
2015  
2016  
2017  
2018  
2019  
2020  
2021  
2022  
2023  
2024  
2025  
2026  
2027  
2028  
2029  
2030  
2031  
2032  
2033  
2034  
2035  
2036  
2037  
2038  
2039  
2040  
2041  
2042  
2043  
2044  
2045  
2046  
2047  
2048  
2049  
2050  
2051  
2052  
2053  
2054  
2055  
2056  
2057  
2058  
2059  
2060  
2061  
2062  
2063  
2064  
2065  
2066  
2067  
2068  
2069  
2070  
2071  
2072  
2073  
2074  
2075  
2076  
2077  
2078  
2079  
2080  
2081  
2082  
2083  
2084  
2085  
2086  
2087  
2088  
2089  
2090  
2091  
2092  
2093  
2094  
2095  
2096  
2097  
2098  
2099  
2100  
2101  
2102  
2103  
2104  
2105  
2106  
2107  
2108  
2109  
2110  
2111  
2112  
2113  
2114  
2115  
2116  
2117  
2118  
2119  
2120  
2121  
2122  
2123  
2124  
2125  
2126  
2127  
2128  
2129  
2130  
2131  
2132  
2133  
2134  
2135  
2136  
2137  
2138  
2139  
2140  
2141  
2142  
2143  
2144  
2145  
2146  
2147  
2148  
2149  
2150  
2151  
2152  
2153  
2154  
2155  
2156  
2157  
2158  
2159  
2160  
2161  
2162  
2163  
2164  
2165  
2166  
2167  
2168  
2169  
2170  
2171  
2172  
2173  
2174  
2175  
2176  
2177  
2178  
2179  
2180  
2181  
2182  
2183  
2184  
2185  
2186  
2187  
2188  
2189  
2190  
2191  
2192  
2193  
2194  
2195  
2196  
2197  
2198  
2199  
2200  
2201  
2202  
2203  
2204  
2205  
2206  
2207  
2208  
2209  
2210  
2211  
2212  
2213  
2214  
2215  
2216  
2217  
2218  
2219  
2220  
2221  
2222  
2223  
2224  
2225  
2226  
2227  
2228  
2229  
2230  
2231  
2232  
2233  
2234  
2235  
2236  
2237  
2238  
22

